

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-212672

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 35/195

C04B 38/06

(21)Application number : 2002-012115

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 21.01.2002

(72)Inventor : MUROI YUMI  
WADA YUKIHISA  
NOGUCHI YASUSHI

## (54) PROCESS FOR MANUFACTURING POROUS CERAMIC STRUCTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for manufacturing a porous ceramic structure generating no crack when baked, which allows manufacturing of both low- and high-porosity ceramic structures.

SOLUTION: In the process for manufacturing a porous ceramic structure, a molded product is prepared from a raw material essentially comprising a ceramic material and containing a pore-forming agent, and the obtained molded product is dried and baked. When baking the molded product, the temperature in the baking atmosphere is elevated substantially synchronously with the temperature in the core of the molded product, within a range allowing at least partial baking and shrinking of the molded product.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the porous-ceramics structure which uses a ceramic raw material as a principal component, is the manufacture approach of the porous-ceramics structure which produces a Plastic solid from the raw material containing an ostomy agent, and dries and calcinates this Plastic solid, and is characterized by carrying out a temperature up, making it synchronize with the temperature of this Plastic solid core substantially in the temperature requirement where these some Plastic solids [ at least ] carry out burning shrinkage of the temperature of a firing environments in the case of baking of this Plastic solid.

[Claim 2] The manufacture approach of the porous-ceramics structure according to claim 1 which fluctuates the amount of said ostomy agent and controls the temperature of said Plastic solid core.

[Claim 3] Use a cordierite-ized raw material as a principal component, and a Plastic solid is produced from the raw material containing an ostomy agent. Are the manufacture approach of the porous-ceramics structure which dries and calcinates this Plastic solid, and the temperature of a firing environments in the temperature requirement where these some Plastic solids [ at least ] become 800-1200 degrees C in the case of baking of this Plastic solid The manufacture approach of the porous-ceramics structure characterized by carrying out a temperature up to the temperature of the core of this Plastic solid, controlling in the range of -150+50 degrees C.

[Claim 4] The manufacture approach of the porous-ceramics structure according to claim 3 which is made to fluctuate the amount of the ostomy agent which burns the temperature of said Plastic solid core in 400-1200 degrees C, and is controlled.

[Claim 5] the amount of the ostomy agent which burns the temperature of said Plastic solid core within the limits of 400-1200 degrees C is fluctuated -- making -- controlling -- and porosity -- this -- the manufacture approach of the porous-ceramics structure according to claim 3 or 4 which is made to fluctuate the amount of the ostomy agent which burns within the limits of 400-1200 degrees C, and the amount of the ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C, and is controlled.

[Claim 6] The manufacture approach of the porous-ceramics structure according to claim 4 or 5 that the ostomy agent which burns within the limits of said 400-1200 degrees C is carbon.

[Claim 7] The manufacture approach of the porous-ceramics structure according to claim 5 or 6 which is at least one sort chosen from the group which the ostomy agent which burns at said temperature of less than 400 degrees C becomes from wheat flour, starch, phenol resin, foaming resin, foaming resin [ finishing / foaming ], polymethylmethacrylate, and polyethylene terephthalate.

[Claim 8] The manufacture approach of the porous-ceramics structure according to claim 3 that said Plastic solid carries out 5-25 mass section content of the carbon to the cordierite-ized raw material 100 mass section, and carries out 1-5 mass section content of said foaming resin or the foaming resin [ finishing / foaming ] to the cordierite-ized raw material 100 mass section.

[Claim 9] The manufacture approach of the porous-ceramics structure given in any 1 term of claims 3-8 which carry out the temperature up of the temperature of said firing environments in 400-1200 degrees C at the rate of 10-80 degrees C/hr.

[Claim 10] The manufacture approach of the porous-ceramics structure given in any 1 term of claims 3-9 in which the ambient atmosphere at the time of calcinating said Plastic solid has oxygen of 7 - 17 volume % in 400-1200 degrees C.

[Claim 11] The manufacture approach of the porous-ceramics structure that the porous-ceramics structure given in any 1 term of said claims 1-10 is a honeycomb structure object.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the porous-ceramics structure. It is related with the manufacture approach of the porous-ceramics structure which controlled the programming rate of the firing environments at the time of baking, and controlled generating of a crack etc. in more detail. In addition, although the manufacture approach of this invention is applicable to manufacture of the various porous-ceramics structures, it is suitable for manufacture of the porosity honeycomb structure object of high porosity with the temperature rise especially remarkable at the time of Plastic solid baking inside the Plastic solid by combustion of an ostomy agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous-ceramics honeycomb structure object is widely used as uptake removal means, such as particulate matter discharged from a diesel power plant etc., etc. If it is in the porous-ceramics honeycomb structure object concerned, high porosity-ization is progressing from the request of reduction of pressure loss, improvement in collection efficiency, etc. in recent years, and the thing of 40% or more of porosity is becoming in use.

[0003] Conventionally, as the manufacture approach of a porosity honeycomb structure object, a Plastic solid is produced using the raw material which added the ostomy agent, and the method of drying and calcinating this Plastic solid is performed widely. Moreover, although carbon etc. was mainly used from points, like the calorific value in the case of combustion is small as an ostomy agent, according to the request mentioned above, concomitant use of the ostomy agent in which a raise in porosity is more possible than those, such as weighting of an ostomy agent or foaming resin, is progressing.

[0004] However, if many ostomy agents, such as carbon, are added or the Plastic solid which added foaming resin etc. further is calcinated by the same temperature up program as usual that it should respond to the request of such a raise in porosity, it has become clear that an agnogenic crack is produced in the ceramic structure obtained, and it has been a new problem at the time of manufacturing the ceramic structure of high porosity.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of an above-mentioned problem, and the place made into the purpose is to offer the manufacture approach of the porous-ceramics structure which can manufacture not only low porosity but the ceramic structure of high porosity, without generating a crack in the case of baking.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person discovered having produced the big temperature gradient near a core and near an outside surface a Plastic solid in a baking process first with the honeycomb structure object which the crack generated, as a result of inquiring wholeheartedly in order to solve an above-mentioned technical problem. Then, when investigated and inquired about the cause, near a core and by the firing environments, the big range was produced in the programming rate, and when the ostomy agent which burns at carbon and low temperature was made to contain especially for a raise in porosity, it became clear that the range is remarkable. Since pore is already formed at the temperature to which carbon burns, this is to promote combustion of

carbon and for the temperature near the core of a honeycomb structure object to tend to rise.

[0007] Next, this invention person resulted in the knowledge that burning shrinkage happens only in the part which arrived at the specific temperature requirement of 800-1200 degrees C, when calcinated as a result of the further research (for example, the Plastic solid produced using the cordierite-ized raw material). And since other parts were preceded and burning shrinkage happened by the part which arrived at previously the temperature requirement where this burning shrinkage happens when having produced the above-mentioned temperature gradient, the range of a heat shrink was produced among both parts, and it turned out that the crack has occurred by this.

[0008] After this invention person finally repeated examination further based on these research results and taking into consideration the volume of a Plastic solid, the oxygen content of a firing environments, etc. It resulted in the knowledge that the problem mentioned above by synchronizing firing-environments temperature on parenchyma to the temperature of the core of the Plastic solid at the time of baking in the temperature requirement which controlled the programming rate etc. and was mentioned above, and which carries out burning shrinkage can be solved at the class of ostomy agent and the addition, and the list, and this invention was completed.

[0009] Namely, according to this invention, use a ceramic raw material as a principal component, and a Plastic solid is produced from the raw material containing an ostomy agent. In the temperature requirement where it is the manufacture approach of the porous-ceramics structure which dries and calcinates the acquired Plastic solid, and some Plastic solids [ at least ] carry out burning shrinkage of the temperature of a firing environments in the case of baking of a Plastic solid The manufacture approach of the porous-ceramics structure characterized by carrying out a temperature up is offered making it synchronize with the temperature of a Plastic solid core substantially.

[0010] Moreover, according to this invention, use a cordierite-ized raw material as a principal component, and a Plastic solid is produced from the raw material containing an ostomy agent. Are the manufacture approach of the porous-ceramics structure which dries and calcinates the acquired Plastic solid, and the temperature of a firing environments in the temperature requirement where some Plastic solids [ at least ] become 800-1200 degrees C in the case of baking of a Plastic solid The manufacture approach of the porous-ceramics structure characterized by carrying out a temperature up is offered to the temperature of the core of a Plastic solid, controlling in the range of -150-+50 degrees C.

[0011] making the amount of an ostomy agent fluctuate and controlling the temperature of a Plastic solid core in this invention, -- it is desirable. Although it specifically changes with raw materials to be used, it is desirable to make the amount of the ostomy agent which burns the temperature of a Plastic solid core in 400-1200 degrees C fluctuate, and to control for example, if it is the Plastic solid which uses a cordierite-ized raw material as a principal component. Moreover, it is more desirable to make the amount of the ostomy agent which is made to fluctuate the amount of the ostomy agent which burns the temperature of a Plastic solid core within the limits of 400-1200 degrees C, and controls by such Plastic solid, and burns porosity within the limits of 400-1200 degrees C, and the ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C fluctuate, and to control.

[0012] In this invention, carbon is desirable at the point that calorific value is small, as an ostomy agent which burns within the limits of 400-1200 degrees C. Moreover, at least one sort chosen from the group which consists of wheat flour, starch, phenol resin, foaming resin, foaming resin [ finishing / foaming ], polymethylmethacrylate, and polyethylene terephthalate as an ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C can be mentioned.

[0013] In this invention, it is desirable that a Plastic solid carries out 5-25 mass section content of the carbon to the cordierite-ized raw material 100 mass section, and carries out 1-5 mass section content of foaming resin or the foaming resin [ finishing / foaming ] to the cordierite-ized raw material 100 mass section.

[0014] Moreover, in this invention, it is desirable to carry out the temperature up of the temperature of a firing environments in 400-1200 degrees C at the rate of 10-80 degrees C/hr, and to calcinate a Plastic solid. Moreover, the range of the ambient atmosphere at the time of calcinating a Plastic solid is 400-1200 degrees C, and it is desirable to make the oxygen of 7 - 17 volume % contain.

[0015] In addition, the manufacture approach of this invention is preferably applicable especially about a honeycomb structure object also in the porous-ceramics structure.

[0016] Here, drawing 1 -3 explain the basic principle of the baking process in the manufacture approach of this invention. Drawing 1 is a baking process, it is the graph which shows the example to which the temperature of the core of a Plastic solid changed in the condition higher than the temperature of a firing environments, and drawing 2 is a graph which shows the example to which the temperature of the core of a Plastic solid changed in the condition lower than the temperature of a firing environments conversely. Moreover, drawing 3 is a graph which shows the example to which the temperature of the core of the porous-ceramics structure carried out abbreviation coincidence with the temperature of a firing environments, and changed. In addition, each drawing uses a cordierite-ized raw material as a principal component, the example which calcinated the Plastic solid which contains carbon (activated carbon) as an ostomy agent is shown, a dotted line shows the temperature of a Plastic solid core among each drawing, and a continuous line shows firing-environments temperature.

[0017] First, if the example shown in drawing 1 is seen in the case of the Plastic solid which made ostomy agents, such as carbon, contain so much and burning temperature reaches the temperature (about 400 degrees C is equivalent to this temperature all over drawing.) which can burn an ostomy agent, it is shown that the temperature of a Plastic solid core is higher than firing-environments temperature. The heat which emitted this by combustion of an ostomy agent is because accumulation is carried out inside a Plastic solid, and the condition that the temperature of a Plastic solid core is higher than firing-environments temperature is maintained until the promotion of combustion of the ostomy agent by the temperature rise is also added and all ostomy agents are burned down.

[0018] On the other hand, if the Plastic solid which consists of a cordierite-ized raw material reaches a 800-1200-degree C temperature requirement, burning shrinkage will happen rapidly. Therefore, inside the Plastic solid which arrives at this temperature requirement previously, this exterior is preceded, the burning shrinkage of a septum happens, and tensile stress occurs among Ryobe. And when the tensile stress is large, a crack will be produced inside the ceramic structure obtained.

[0019] Next, the example shown in drawing 2 is an example to which the temperature of a Plastic solid core is changing in the condition lower than firing-environments temperature. The dimension of a Plastic solid is large, or, in cases, like the programming rate of a firing environments is very quick, this happens, and the programming rate of a firing environments produces it, as a result of the heat of a firing environments becoming very large to the rate transmitted to a core from a Plastic solid outside surface. In such a case, the septum of the Plastic solid exterior arrives at a 800-1200-degree C burning-shrinkage temperature requirement beyond the interior of said. Therefore, by the septum of the Plastic solid exterior, the septum inside said is preceded, burning shrinkage happens, and tensile stress occurs among Ryobe. And when the tensile stress is large, a crack will be produced in the exterior of the ceramic structure obtained.

[0020] The example shown in drawing 3 to these is the temperature requirement as for which some Plastic solids [ at least ] carry out burning shrinkage synthetically in consideration of the factor which makes temperature of a Plastic solid core higher than firing-environments temperature, and the factor which makes temperature of a Plastic solid core conversely lower than firing-environments temperature, and is an example by calcinated this invention which carried out the temperature up, synchronizing firing-environments temperature with the temperature of a Plastic solid core substantially.

[0021] In such baking, a crack is not produced in the ceramic structure obtained, without tensile stress occurring between each part of a Plastic solid, since burning shrinkage happens to abbreviation coincidence the Plastic solid exterior and inside said and the contraction range in each part of a Plastic solid is almost lost.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is concretely explained for every process.

[0023] In the manufacture approach of this invention, first, a ceramic raw material is used as a principal component, a Plastic solid is produced from the raw material containing an ostomy agent, and the Plastic solid concerned is dried.

[0024] this invention -- if it is, there is especially no limit about a ceramic raw material, for example, a cordierite-ized raw material, an alumina, or a phosphoric-acid zirconium can be mentioned.

[0025] Moreover, when using a cordierite-ized raw material as a ceramic raw material, what usually blended source components of an alumina (aluminum  $2O_3$ ), such as source components of a magnesia ( $MgO$ ), such as source components of a silica ( $SiO_2$ ), such as a kaolin, talc, a quartz, fused silica, and a mullite, talc, and a magnesite, and a kaolin, an aluminum oxide, and an aluminum hydroxide, so that it might become the theoretical presentation of a cordierite crystal can be mentioned. However, the thing which shifted the theoretical presentation concerned intentionally depending on the application, or the thing which contained a mica, a quartz,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ , or  $K_2O$  as an impurity may be used. Moreover, the porosity and pore diameter of a filter which are obtained may be controlled by controlling the class or its rate of a compounding ratio of the raw material made to constitute, or controlling about the particle size of various raw materials, maintaining the theoretical presentation concerned.

[0026] Moreover, as an ostomy agent used by this invention, the foaming resin [ finishing / foaming ] of carbon, such as graphite and activated carbon, an acrylic microcapsule, etc., foaming resin, wheat flour, starch, phenol resin, a polymethyl methacrylate, polyethylene, or polyethylene terephthalate can be mentioned, for example. In addition, about relation with baking conditions, it mentions later.

[0027] Other additives can be made to contain, for example, a shaping assistant, a binder, or a dispersant may be made to contain in this invention if needed.

[0028] Moreover, as a shaping assistant, stearin acid, oleic acid, lauric-acid potash soap, ethylene glycol, or a trimethylene glycol can be mentioned, for example. Moreover, as a binder, the hydroxypropyl methylcellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, or polyvinyl alcohol can be mentioned, and a dextrin, fatty-acid soap, or polyalcohol can be mentioned as a dispersant, for example. in addition, each [ these ] additive is independent one sort according to the purpose -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0029] What is necessary is for there to be especially no limit also about the production approach of a Plastic solid, and just to carry out by the desirable approach suitably in this invention. for example, in the case where the honeycomb structure object used as an emission-gas-purification filter is produced As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section The ostomy agent 5 - 40 mass sections, After kneading the binder 3 added by water 10 - 40 mass sections, and the list if needed - 5 mass sections, and a dispersant 0.5 - 2 mass sections, it can consider as a cylinder-like plastic matter with a vacuum kneading machine etc., and can produce by fabricating the plastic matter concerned to honeycomb structure.

[0030] Moreover, it is desirable to carry out by the extrusion-molding method as an approach of fabricating a plastic matter, at the point which is made to carry out orientation of the ceramic crystal, and is made to low-fever expansibility especially while continuous molding is easy, for example, although an extrusion-molding method, an injection-molding method, or a press-forming method can be mentioned.

[0031] Moreover, it is desirable to choose a suitable approach according to the ceramic raw material which can mention hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, or freeze drying, and uses it as the desiccation approach of a Plastic solid, for example. In addition, in the case of the Plastic solid which uses a cordierite-ized raw material as a principal component, it is desirable quick and to perform the whole at the desiccation process which combined hot air drying, microwave desiccation, or dielectric drying at the point which can be dried to homogeneity.

[0032] Next, in the manufacture approach of this invention, it is the temperature requirement where some Plastic solids [ at least ] carry out burning shrinkage of the temperature of a firing environments, and a Plastic solid is calcinated by making it synchronize substantially and carrying out a temperature up to the temperature of a Plastic solid core.

[0033] Thereby, at the time of baking, between each part of a Plastic solid, since tensile stress does not occur, the ceramic structure of high porosity can be obtained, without generating a crack.

[0034] Here, a "core" means the septum part near the medial-axis middle point of a honeycomb structure object among this specification.

[0035] Moreover, if "the temperature requirement as for which some Plastic solids [ at least ] carry out a heat shrink" is a Plastic solid which will be 800-1200 degrees C and will use a phosphoric-acid

zirconium as a principal component if it is the Plastic solid which changes with raw materials which constitute a Plastic solid, for example, uses a cordierite-ized raw material as a principal component, it is 1000-1200 degrees C.

[0036] Furthermore, it is the range where the effectiveness of controlling generating of a crack, saying "synchronize substantially" is acquired, and it means carrying out a temperature up, making temperature of a firing environments into within the limits of specification to the temperature of a Plastic solid core. Although range [ the ] is specifically somewhat changed with contraction of the raw material which constitutes a Plastic solid, it is an about -150-+50-degree C temperature requirement to the temperature of the core of a Plastic solid.

[0037] therefore, in calcinating the Plastic solid which uses a cordierite-ized raw material as a principal component in this invention The temperature of a firing environments in the temperature requirement where some Plastic solids [ at least ] become 800-1200 degrees C It is desirable to carry out a temperature up, controlling to a -150-+50-degree C temperature requirement to the temperature of the core of a Plastic solid, and it is more desirable to carry out a temperature up, controlling to the temperature requirement which is -120-+30 degrees C, and especially the thing to do for a temperature up is desirable, controlling to the temperature requirement which is -100-+20 degrees C.

[0038] In this invention, as an approach of synchronizing the temperature of a firing environments with the temperature of the core of a Plastic solid For example, the method of making the temperature of the core of the Plastic solid which measured the firing environments follow, measuring the temperature of the core of a Plastic solid, Or experimental baking is performed beforehand, the temperature up program with which the temperature of a firing environments synchronizes with the temperature of the core of a Plastic solid can be searched for from the result, the approach of calcinating according to this program can be mentioned, and the latter approach is desirable in respect of activity ease especially.

[0039] However, it is desirable to set up the programming rate of a firing environments by any approach in the range where control is easy. It is a temperature requirement until the burning shrinkage of a Plastic solid will not specifically arise from the combustion initiation temperature of the ostomy agent which burns above 400 degrees C of the ostomy agent using firing-environments temperature. Although it changes with the class of carbon, magnitude of a Plastic solid, etc. in calcinating the Plastic solid with which it is desirable to carry out a temperature up at the rate of 10-80 degrees C/hr with a Plastic solid, for example, it uses a cordierite-ized raw material as a principal component, and contains carbon as an ostomy agent In 400-1200 degrees C, it is desirable to carry out a temperature up at the rate of 10-80 degrees C/hr.

[0040] On the other hand, the temperature gradient of the core of a Plastic solid and a firing environments is influenced also according to factors, such as a class of ostomy agent besides the programming rate of a firing environments or a content, an oxygen content of a firing environments, a configuration of a Plastic solid, or magnitude. therefore, the thing for which at least one of the factors of these is adjusted, and both temperature is synchronized -- the programming rate of the above-mentioned firing environments -- control -- it is desirable at the point which can be made into the easy range.

[0041] It is desirable to include especially the temperature control approach which fluctuates the amount of the ostomy agent which a baking process can be performed to coincidence, is a very advantageous point on productive efficiency, and burns also with the Plastic solid with which the volume of a Plastic solid etc. differs within the limits of at least 400-1200 degrees C in this invention.

[0042] When it uses together with the ostomy agent which burns at less than 400 degrees C as an ostomy agent which burns within the limits of 400-1200 degrees C in this invention, carbon is desirable at the point that Ushiro to whom the ostomy agent which burns at less than 400 degrees C was burned out, and the reinforcement of a Plastic solid became small can also secure the rigidity of the Plastic solid at the time of baking by survival of an ostomy agent. Moreover, graphite can be used as an ostomy agent which burns within the limits of 600-1200 degrees C as an ostomy agent in which graphite, activated carbon, etc. can be mentioned, for example, activated carbon burns within the limits of 400-1200 degrees C as carbon, for example.

[0043] Moreover, in using carbon as an ostomy agent, in order to enable it to control easily the temperature gradient of a firing environments and a Plastic solid core using generation of heat in the case of combustion, it is desirable to carry out 5-25 mass section content to the cordierite-ized raw material 100 mass section.

[0044] But as mentioned above, a suitable carbon addition will be relatively changed according to other factors in connection with the temperature gradient of the core of a Plastic solid, and a firing environments.

[0045] Then, a concrete example is given to below and a suitable carbon addition is stated to it in the relation between the Plastic solid volume and an ambient atmosphere programming rate. In addition, drawing 4 -6 are a graph which shows the carbon addition at the time of the volume (however, the apparent volume which disregarded space, such as a through tube, being said here.) calcinating the Plastic solid of 3L, 15L, and 28L, respectively, and the relation of an ambient atmosphere programming rate.

[0046] First, as shown in drawing 4, when the volume calcinates the Plastic solid of 3L and it fills an ambient atmosphere programming rate (y) and the relation which a carbon addition (x) shows in the following relational expression (1), the ceramic structure without generating of a crack can be obtained.

[0047]

[Equation 1]  $y \geq 2x + 10$  -- (1)

[0048] As shown in drawing 5, when similarly the volume calcinates the Plastic solid of 15L and it fills an ambient atmosphere programming rate (y) and the relation which a carbon addition (x) shows to the following relational expression (2) and (3), the ceramic structure without generating of a crack can be obtained.

[0049]

[Equation 2]  $y \geq 2x$  -- (2)

[0050]

[Equation 3]  $y \leq 2x + 20$  -- (3)

[0051] Furthermore, as shown in drawing 6, when the volume calcinates the Plastic solid of 28L and it fills an ambient atmosphere programming rate (y) and the relation which a carbon addition (x) shows in the following relational expression (4), the ceramic structure without generating of a crack can be obtained.

[0052]

[Equation 4]  $y \leq 2x + 10$  -- (4)

[0053] In addition, although the above explains a suitable carbon addition in the relation between the Plastic solid volume and an ambient atmosphere programming rate, suitable range will differ by relation with each of other factor similarly about other factors.

[0054] Next, when calcinating the Plastic solid which uses a cordierite-ized raw material as a principal component in this invention, the approach of fluctuating and controlling the amount of the ostomy agent which burns porosity within the limits of 400-1200 degrees C, and the amount of the ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C is more desirable, controlling the temperature gradient of the core of a Plastic solid, and a firing environments by the amount of the ostomy agent which burns within the limits of 400-1200 degrees C. According to this approach, only in consideration of the temperature gradient of the core of a Plastic solid, and a firing environments, the addition of the ostomy agent which burns within the limits of 400-1200 degrees C can be determined. And since formation of pore just with the inadequate ostomy agent concerned can be caught by the ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C, it becomes possible to make porosity higher.

[0055] In this invention, as an ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C Wheat flour, starch, phenol resin, foaming resin, foaming resin [ finishing / foaming ], polymethylmethacrylate, And in that can mention at least one sort chosen from the group which consists of polyethylene terephthalate, and it is little and the ceramic structure of very high porosity of 50% or more of porosity is obtained especially Foaming resin or foaming resin [ finishing / foaming ] is desirable, and especially foaming resin [ finishing / foaming of an acrylic microcapsule etc. / in the point in which a raise in porosity is more possible ] is desirable.

[0056] But if the foaming resin burned down by 300-400-degree C low temperature is added so much, much pores are already formed at the time of combustion of the ostomy agent from which combustion begins above 400 degrees C, such as carbon, and since it becomes the environment where the ostomy agent concerned tends to burn, control of a programming rate will become difficult. Therefore, as for the ostomy agent which burns at the temperature of less than 400 degrees C, it is desirable to make it contain under by 15 mass % in a plastic matter, and it is more desirable to make it contain below by 10 mass %.

[0057] In this invention, it is also possible to control the temperature gradient of the core of a Plastic solid and a firing environments by the oxygen density of a firing environments. However, since it is necessary to take a safety aspect into consideration to control by the oxygen density of a firing environments, it is desirable to control the oxygen density of a firing environments in the range of 7 - 17 volume % at the time of the burning temperature of 400-1200 degrees C.

[0058] As mentioned above, although the manufacture approach of this invention was explained, the manufacture approach of this invention cannot ask a configuration, magnitude, structure, etc., but can apply them to the various porous-ceramics structures. However, since combustion of an ostomy agent is promoted, it is preferably applicable to the manufacture approach of the porosity honeycomb structure object of high porosity that the temperature gradient of a firing environments and a core tends to become large, especially.

[0059]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited at all by these examples. In addition, evaluation about each example and the example of a comparison was performed as it was the following.

[0060] (The evaluation approach) When producing a honeycomb structure object based on each example and the example of a comparison, the core of a Plastic solid and the temperature of a firing environments were measured with R thermocouple, and both difference was searched for. Moreover, the existence and the location of a crack were checked with the naked eye about 100 honeycomb structure objects manufactured based on each example and the example of a comparison.

[0061] (Example 1) First, it mixed at a rate of talc (mean particle diameter of 21 micrometers) 39.8 mass %, kaolin (mean particle diameter of 11 micrometers) 18.5 mass %, alumina (mean particle diameter of 7 micrometers) 14.0 mass %, aluminum-hydroxide (mean particle diameter of 2 micrometers) 15.2 mass %, and silica (mean particle diameter of 25 micrometers) 12.5 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted.

[0062] Subsequently, the raw material containing the carbon (53 micrometers of mean diameters) 10.0 mass section, the foaming resin (50 micrometers of mean diameters) 2.0 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 31 mass section was fed into the kneading machine to this cordierite-ized raw material 100 mass section, it kneaded for 30 minutes, and the plastic matter was obtained.

[0063] Subsequently, after supplying and kneading the obtained plastic matter to the vacuum kneading machine and being cylindrical, it supplied to the extrusion-molding machine and fabricated in the shape of a honeycomb. Moreover, the bone dry of this Plastic solid was carried out by hot air drying after dielectric drying, and the both-ends side was cut in the predetermined dimension.

[0064] Finally it calcinated by the temperature up program of No.3 shown in Table 1 by 400-1200 degrees C (temperature requirement until carbon will begin to burn and burning shrinkage will not happen), and the oxygen density 10 of a firing environments - 15 volume %, and the honeycomb structure object of septum thickness:300micrometer, and number of cels:300 cel / inch<sup>2</sup> (46.5x10<sup>-2</sup>/mm<sup>2</sup>) was manufactured by volume:3L (size: phi150 mmxL150mm). Manufacture conditions and an evaluation result are collectively shown in Tables 1 and 2. Moreover, the temperature up condition of a Plastic solid core and a firing environments is shown in drawing 7.

[0065] It calcinated by the temperature up program shown in Table 1 and 2, respectively, (Examples 2-6 and examples 1-5 of a comparison) And the honeycomb structure object was manufactured like the example 1 except having considered as the honeycomb structure object of the volume (3L (size: phi150 mmxL150mm), 15L (size: phi250 mmxL300mm), 28L (size: phi300 mmxL400mm)) shown in Table 2. Manufacture conditions and an evaluation result are collectively shown in Tables 1 and 2. Moreover, the temperature up condition of a Plastic solid core and a firing environments is shown in

drawing 7 and 8.

[0066]

[Table 1]

| 昇温プログラム | 昇温速度 (℃/hr) |
|---------|-------------|
|         | 400~1200℃   |
| No. 1   | 10          |
| No. 2   | 20          |
| No. 3   | 30          |
| No. 4   | 40          |
| No. 5   | 50          |
| No. 6   | 60          |
| No. 7   | 70          |
| No. 8   | 80          |

[0067]

[Table 2]

|      | 体積  | 昇温プログラム | 焼成雰囲気中の成形体中心部に対する温度差 (Max) | クラック発生率 (%) | クラック発生位置 |
|------|-----|---------|----------------------------|-------------|----------|
| 比較例1 | 3L  | No. 1   | -200℃                      | 100         | 中心部付近    |
| 実施例1 | 3L  | No. 3   | -150℃                      | 0           | —        |
| 実施例2 | 3L  | No. 4   | -120℃                      | 0           | —        |
| 実施例3 | 3L  | No. 6   | -50℃                       | 0           | —        |
| 比較例2 | 15L | No. 1   | -160℃                      | 100         | 中心部付近    |
| 実施例4 | 15L | No. 4   | 50℃                        | 0           | —        |
| 比較例3 | 15L | No. 5   | 60℃                        | 100         | 外表面付近    |
| 比較例4 | 15L | No. 7   | 100℃                       | 100         | 外表面付近    |
| 比較例5 | 15L | No. 8   | 120℃                       | 100         | 外表面付近    |
| 実施例5 | 28L | No. 1   | -60℃                       | 0           | —        |
| 実施例6 | 28L | No. 3   | 30℃                        | 0           | —        |

[0068] (Evaluation) As shown in Table 2 and drawing 7, and 8, by the manufacture approach of the examples 1 and 2 of a comparison, the range over the temperature of the Plastic solid core of firing-environments temperature was over -150 degrees C at the maximum in the range whose temperature of the core of a Plastic solid is 800-1200 degrees C. Moreover, all generated the crack 100 produced honeycomb structure objects by any manufacture approach, and, as for the location of a crack, near the core was main.

[0069] Moreover, by the manufacture approach of the examples 3, 4, and 5 of a comparison, the range over the temperature of the Plastic solid core of firing-environments temperature was over +50 degrees C at the maximum in the range whose temperature of the core of a Plastic solid is 800-1200 degrees C. Moreover, all generated the crack 100 produced honeycomb structure objects by any manufacture approach, and, as for the location of a crack, near the outside surface was main.

[0070] On the other hand, by the manufacture approach of examples 1-6, the range over the temperature of the Plastic solid core of firing-environments temperature was within the limits of -150-+50 degrees C at the maximum in the range whose temperature of the core of a Plastic solid is 800-1200 degrees C. Moreover, the crack generated all 100 produced honeycomb structure objects by neither of the manufacture approaches, but the crack incidence rate was 0%.

[0071] It calcinated by temperature up program No.2 shown in Table 1, (An example 7 and examples 6 and 7 of a comparison) The raw material which carries out 20.0 mass sections content of the carbon (mean particle diameter of 53 micrometers) was used to the cordierite-ized raw material 100 mass section, the volume (3L (size: phi150 mmxL150mm) --) shown in Table 2 at a list, respectively The honeycomb structure object was manufactured like the example 1 except having considered as the honeycomb structure object of 15L (size: phi250 mmxL300mm) and 28L (size: phi300 mmxL400mm). Manufacture conditions and an evaluation result are collectively shown in Table 3. Moreover, the temperature up condition of a Plastic solid core and a firing environments is shown in drawing 9.

[0072]

[Table 3]

|      | 体積<br>(L) | カーボン添加<br>量 (質量部) | 昇温プロ<br>グラム | 焼成雰囲気中の成形体中心部<br>に対する温度差 (Max) | クラック発<br>生率 (%) | クラック発<br>生位置 |
|------|-----------|-------------------|-------------|--------------------------------|-----------------|--------------|
| 比較例6 | 3         | 15                | No. 2       | -200℃                          | 100             | 中心部付近        |
| 比較例7 | 15        | 15                | No. 2       | -180℃                          | 100             | 中心部付近        |
| 実施例7 | 28        | 15                | No. 2       | -50℃                           | 0               | —            |

[0073] It calcinated by temperature up program No.2 shown in Table 1, (Examples 8 and 9) The raw material which contains the 5.0 mass sections and the 10.0 mass sections for carbon (mean particle diameter of 53 micrometers) was used to the cordierite-ized raw material 100 mass section, respectively, The honeycomb structure object was manufactured like the example 1 except having considered as the honeycomb structure object of the volume (3L (size: phi150 mmxL150mm), 15L (size: phi250 mmxL300mm)) shown in Table 2 at a list, respectively. Manufacture conditions and an evaluation result are collectively shown in Table 4 with an example 7. Moreover, the temperature up condition of a Plastic solid core and a firing environments is shown in drawing 10.

[0074]

[Table 4]

|      | 体積<br>(L) | カーボン添加量<br>(質量部) | 昇温プロ<br>グラム | 成形体中心部の外表<br>面に対する温度差 | クラック発<br>生率 (%) | クラック<br>発生位置 |
|------|-----------|------------------|-------------|-----------------------|-----------------|--------------|
| 実施例8 | 3         | 5                | No.2        | -150℃                 | 0               | —            |
| 実施例9 | 15        | 10               | No.2        | -120℃                 | 0               | —            |
| 実施例7 | 28        | 15               | No.2        | -50℃                  | 0               | —            |

[0075] As shown in Table 3 and drawing 9, a carbon addition is fixed with 15 mass %. (Evaluation) When the Plastic solid which set the Plastic solid volume to 3L, 15L, and 28L, respectively is calcinated by the temperature up program 2 (they are the programming rate of 20 degrees C / hr at 400-1200 degrees C), In the example 7 which calcinated the biggest Plastic solid (the volume is 28L) Although a crack did not occur in all 100 acquired honeycomb structure objects In the example 6 of a comparison which calcinated the smallest Plastic solid (the volume is 3L), and the example 7 of a comparison which calcinated the middle Plastic solid (the volume is 15L), the crack occurred in all 100 acquired honeycomb structure objects, and the crack incidence rate was 100%.

[0076] As shown in Table 4 and drawing 10, on the other hand, about the smallest Plastic solid (the volume is 3L) About the Plastic solid (the volume is 15L) of the example 8 which also lessened the addition of carbon with 5 mass %, and middle size In the example 7 made [ most / as 15 mass % ], the addition of carbon about the example 9 which also made the addition of carbon 10 mass % and a middle amount, and the largest Plastic solid (the volume is 28L) When it calcinated by the programming rate of 20 degrees C / hr at 400-1200 degrees C, respectively, the crack generated neither 100 honeycomb structure objects created also in which manufacture approach, but the crack incidence rate was 0%.

[0077]

[Effect of the Invention] As explained above, even if it is the case where not only low porosity but the ceramic structure of high porosity is manufactured according to the manufacture approach of the porous-ceramics structure of this invention, the porous-ceramics structure can be manufactured not generating a crack by baking. Especially by the approach of controlling the addition of a specific ostomy agent, the porous-ceramics structure of high porosity [ generate / for the Plastic solid with which volume etc. differs / at the same baking process / a crack ] can be manufactured, and the advantageous manufacture approach can be extremely offered on productive efficiency. In addition, the manufacture approach of this invention is preferably applicable as the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of high porosity especially, although it is applicable as the manufacture approach of the ceramic honeycomb structure object of low porosity.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the example to which the temperature of the core of a Plastic solid became higher than firing-environments temperature at a baking process.

[Drawing 2] It is the graph which shows the example to which the temperature of the core of a Plastic solid became lower than firing-environments temperature at a baking process.

[Drawing 3] At a baking process, the temperature of the core of a Plastic solid is the graph which shows the example which carried out abbreviation coincidence with firing-environments temperature.

[Drawing 4] It is the graph which shows the relation between the programming rate in the range of 400-1200 degrees C at the time of the volume calcinating the Plastic solid of 3L, and a carbon addition.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation between the programming rate in the range of 400-1200 degrees C at the time of the volume calcinating the Plastic solid of 15L, and a carbon addition.

[Drawing 6] It is the graph which shows the relation between the programming rate in the range of 400-1200 degrees C at the time of the volume calcinating the Plastic solid of 28L, and a carbon addition.

[Drawing 7] It is the graph which sets for each example and the example of a comparison, and shows the temperature up condition of the Plastic solid core and firing environments at the time of Plastic solid baking.

[Drawing 8] It is the graph which sets for each example and the example of a comparison, and shows the temperature up condition of the Plastic solid core and firing environments at the time of Plastic solid baking.

[Drawing 9] It is the graph which sets for each example and the example of a comparison, and shows the temperature up condition of the Plastic solid core and firing environments at the time of Plastic solid baking.

[Drawing 10] It is the graph which sets for each example and the example of a comparison, and shows the temperature up condition of the Plastic solid core and firing environments at the time of Plastic solid baking.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

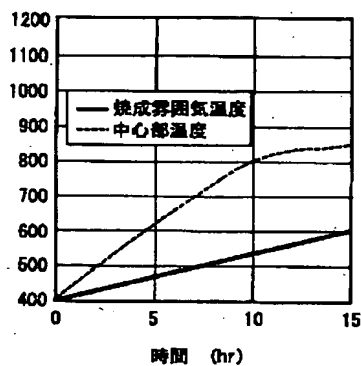
---

DRAWINGS

---

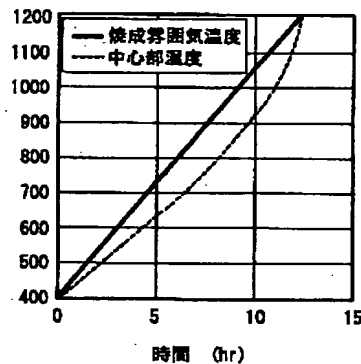
[Drawing 1]

温度(℃)



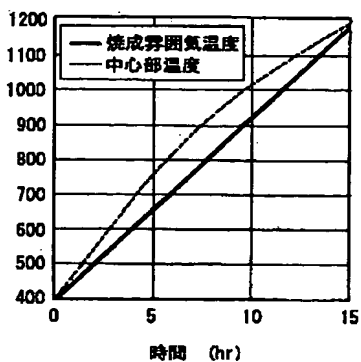
[Drawing 2]

温度(℃)

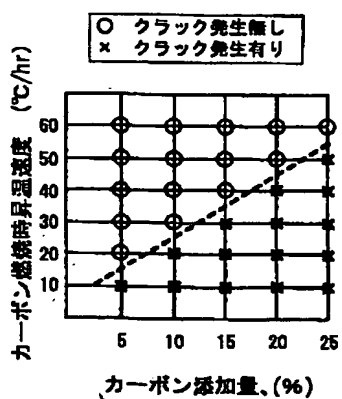


[Drawing 3]

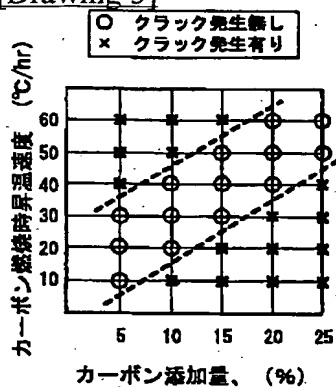
温度(℃)



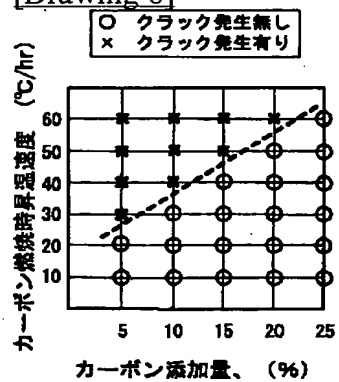
[Drawing 4]



[Drawing 5]

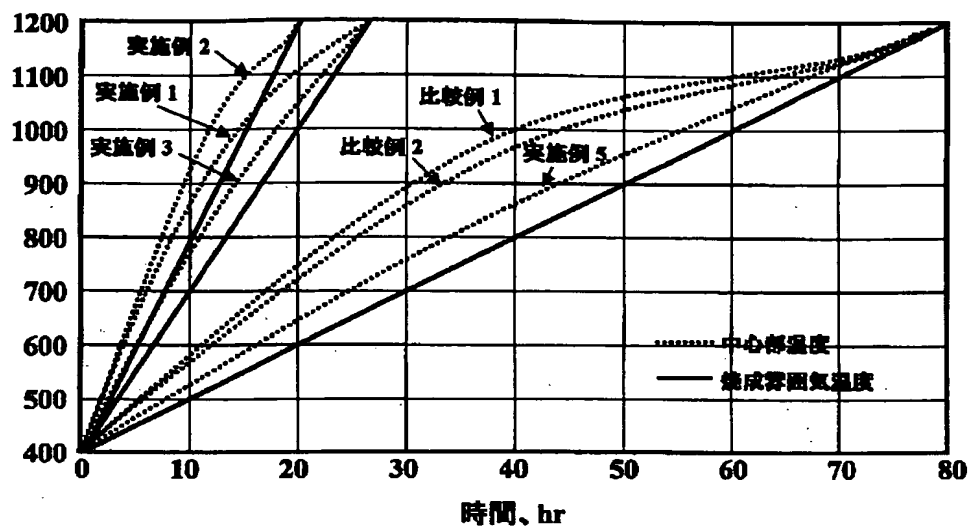


[Drawing 6]



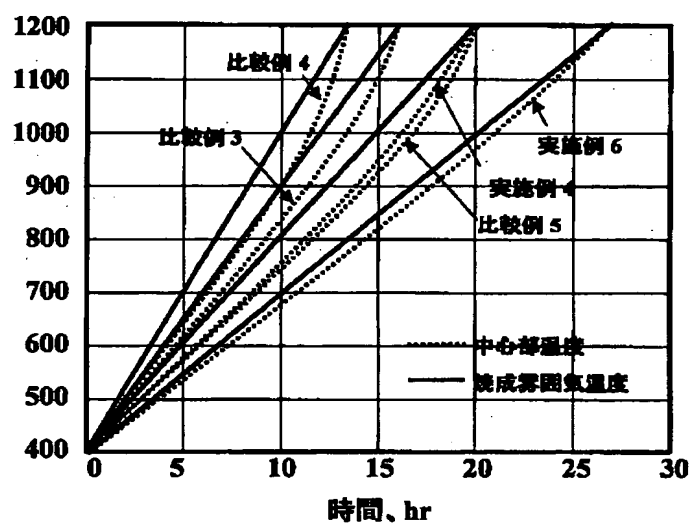
[Drawing 7]

温度、℃



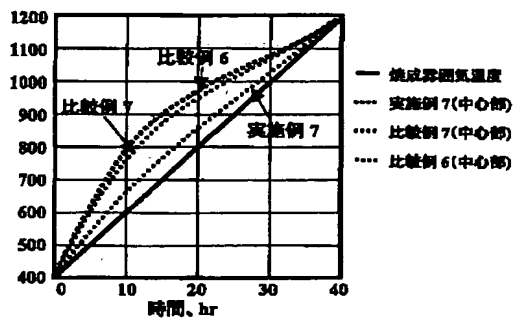
[Drawing 8]

温度、℃

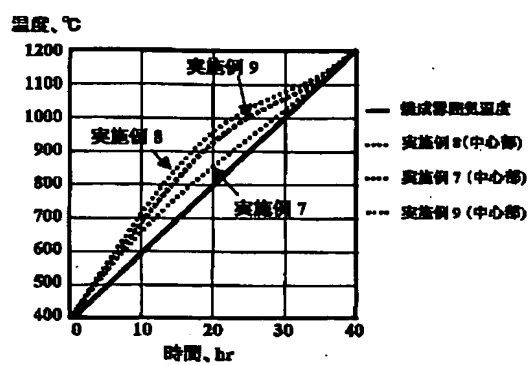


[Drawing 9]

温度、℃



[Drawing 10]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-212672

(P2003-212672A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| C 0 4 B 38/00             | 3 0 3 | C 0 4 B 38/00 | 3 0 3 Z 4 G 0 1 9       |
| 35/195                    |       | 38/06         | B 4 G 0 3 0             |
| 38/06                     |       |               | D                       |
|                           |       | 35/16         | A                       |

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-12115(P2002-12115)

(22) 出願日 平成14年1月21日 (2002.1.21)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 室井 ゆみ

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 和田 幸久

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックス構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 焼成の際にクラックを発生させることなく、低気孔率のみならず高気孔率のセラミックス構造体を製造することができる多孔質セラミックス構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックス原料を主成分とし、造孔剤を含有する原料から成形体を作製し、得られた成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス構造体の製造方法である。成形体の焼成の際に、焼成雰囲気温度を、成形体の少なくとも一部が焼成収縮する温度範囲で、成形体中心部の温度に実質的に同期させながら昇温する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス原料を主成分とし、造孔剤を含有する原料から成形体を作製し、該成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス構造体の製造方法であって、

該成形体の焼成の際に、焼成雰囲気温度を、該成形体の少なくとも一部が焼成収縮する温度範囲で、該成形体中心部の温度に実質的に同期させながら昇温することを特徴とする多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項2】 前記造孔剤の量を増減して、前記成形体中心部の温度を制御する請求項1に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項3】 コーディエライト化原料を主成分とし、造孔剤を含有する原料から成形体を作製し、該成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス構造体の製造方法であって、

該成形体の焼成の際に、焼成雰囲気温度を、該成形体の少なくとも一部が800～1200℃となる温度範囲で、該成形体の中心部の温度に対して、-150～+50℃の範囲に制御しながら昇温することを特徴とする多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項4】 前記成形体中心部の温度を、400～1200℃の範囲で焼成する造孔剤の量を増減させて制御する請求項3に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項5】 前記成形体中心部の温度を、400～1200℃の範囲内で焼成する造孔剤の量を増減させて制御し、かつ気孔率を、該400～1200℃の範囲内で焼成する造孔剤の量と、400℃未満の温度で焼成する造孔剤の量を増減させて制御する請求項3又は4に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項6】 前記400～1200℃の範囲内で焼成する造孔剤が、カーボンである請求項4又は5に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項7】 前記400℃未満の温度で焼成する造孔剤が、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、ポリメチルメタクリレート、及びポリエチレンテレフタレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5又は6に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項8】 前記成形体が、カーボンを、コーディエライト化原料100質量部に対して5～25質量部含有し、かつ前記発泡樹脂又は発泡済みの発泡樹脂を、コーディエライト化原料100質量部に対して1～5質量部含有する請求項3に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項9】 前記焼成雰囲気温度を、400～1200℃の範囲で、10～80℃/hrの速度で昇温する請求項3～8のいずれか一項に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項10】 前記成形体を焼成する際の雰囲気温度が、400～1200℃の範囲で、7～17体積%の酸素を有する請求項3～9のいずれか一項に記載の多孔質セラミックス構造体の製造方法。

【請求項11】 前記請求項1～10のいずれか一項に記載の多孔質セラミックス構造体が、ハニカム構造体である多孔質セラミックス構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質セラミックス構造体の製造方法に関する。さらに詳しくは、焼成時における焼成雰囲気温度の昇温速度を制御してクラック等の発生を抑制した多孔質セラミックス構造体の製造方法に関する。なお、本発明の製造方法は、各種多孔質セラミックス構造体の製造に適用可能であるが、特に、成形体焼成時に造孔剤の燃焼による成形体内部の温度上昇が顕著である高気孔率の多孔質ハニカム構造体の製造に好適である。

## 【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等から排出される粒子状物質等の捕集除去手段等として多孔質セラミックスハニカム構造体が広く用いられている。当該多孔質セラミックスハニカム構造体においては、圧力損失の低減、捕集効率の向上等の要請から、近年、高気孔率化が進展しており、気孔率40%以上のものが主流になりつつある。

【0003】 従来、多孔質ハニカム構造体の製造方法としては、造孔剤を添加した原料を用いて成形体を作製し、この成形体を、乾燥、焼成する方法が広く行われている。また、造孔剤としては、燃焼の際の発熱量が小さい等の点からカーボン等が主に用いられていたが、上述した要請に応じて、造孔剤の増量化、又は発泡樹脂等のより高気孔率化が可能な造孔剤の併用が進展しつつある。

【0004】 ところが、このような高気孔率化の要請に対応すべく、カーボン等の造孔剤を多く添加したり、或いは発泡樹脂等を更に添加した成形体を、従来と同様の昇温プログラムで焼成すると、得られるセラミックス構造体に、原因不明のクラックを生じることが判明しており、高気孔率のセラミックス構造体を製造する際の新たな問題となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、焼成の際にクラックを発生させることなく、低気孔率のみならず高気孔率のセラミックス構造体を製造することができる多孔質セラミックス構造体の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課

題を解決するべく鋭意研究した結果、まず、クラックが発生したハニカム構造体では、焼成工程において成形体の中心部付近と外表面付近とで大きな温度差を生じていることを発見した。そこで、その原因について調査、研究したところ、中心部付近と焼成雰囲気とは、その昇温速度に大きな較差を生じており、特に、高気孔率化のため、カーボンと低温で燃焼する造孔剤を含有させた場合には、その較差が著しいことが判明した。これは、カーボンが燃焼する温度で既に気孔が形成されているため、カーボンの燃焼が促進され、ハニカム構造体の中心部付近の温度が上昇し易いためである。

【0007】 次に、本発明者は、更なる研究の結果、例えば、コーディエライト化原料を用いて作製した成形体を焼成すると、800～1200℃という特定温度範囲に達した部分でのみ焼成収縮が起るという知見に至った。そして、上述の温度差を生じている場合、この焼成収縮が起る温度範囲に先に達した部位で、他の部位に先んじて焼成収縮が起るため、両部位間で熱収縮の較差を生じ、これによりクラックが発生していることが解った。

【0008】 本発明者は、最後に、これら研究結果に基づいて更に検討を重ね、成形体の体積、及び焼成雰囲気中の酸素含有量等を考慮した上で、造孔剤の種類及び添加量、並びに昇温速度等を制御して、上述した焼成収縮する温度範囲で、焼成時における成形体の中心部の温度に焼成雰囲気温度を実質上同期させることで上述した問題を解決し得るという知見に至り、本発明を完成した。

【0009】 即ち、本発明によれば、セラミックス原料を主成分とし、造孔剤を含有する原料から成形体を作製し、得られた成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス構造体の製造方法であって、成形体の焼成の際に、焼成雰囲気中の温度を、成形体の少なくとも一部が焼成収縮する温度範囲で、成形体中心部の温度に実質的に同期させながら昇温することを特徴とする多孔質セラミックス構造体の製造方法が提供される。

【0010】 また、本発明によれば、コーディエライト化原料を主成分とし、造孔剤を含有する原料から成形体を作製し、得られた成形体を、乾燥、焼成する多孔質セラミックス構造体の製造方法であって、成形体の焼成の際に、焼成雰囲気中の温度を、成形体の少なくとも一部が800～1200℃となる温度範囲で、成形体の中心部の温度に対して、-150～+50℃の範囲に制御しながら昇温することを特徴とする多孔質セラミックス構造体の製造方法が提供される。

【0011】 本発明においては、造孔剤の量を増減させて、成形体中心部の温度を制御することが好ましい。具体的には、用いる原料により異なるが、例えば、コーディエライト化原料を主成分とする成形体であれば、成形体中心部の温度を、400～1200℃の範囲で燃焼する造孔剤の量を増減させて制御することが好ましい。ま

た、このような成形体では、成形体中心部の温度を、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤の量を増減させて制御し、かつ気孔率を、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤、及び400℃未満の温度で燃焼する造孔剤の量を増減させて制御することがより好ましい。

【0012】 本発明において、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤としては、発熱量が小さい点でカーボンが好ましい。また、400℃未満の温度で燃焼する造孔剤としては、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、ポリメチルメタクリレート、及びポリエチレンテレフタレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

【0013】 本発明においては、成形体が、カーボンを、コーディエライト化原料100質量部に対して5～25質量部含有し、かつ発泡樹脂又は発泡済みの発泡樹脂を、コーディエライト化原料100質量部に対して1～5質量部含有することが好ましい。

【0014】 また、本発明においては、焼成雰囲気中の温度を、400～1200℃の範囲で10～80℃/hrの速度で昇温させて、成形体を焼成することが好ましい。また、成形体を焼成する際の雰囲気は、400～1200℃の範囲で、7～17体積%の酸素を含有させることが好ましい。

【0015】 なお、本発明の製造方法は、多孔質セラミックス構造体の中でも、ハニカム構造体について特に好ましく適用することができる。

【0016】 ここで、図1～3により、本発明の製造方法における焼成工程の基本原理について説明する。図1は、焼成工程で、成形体の中心部の温度が焼成雰囲気中の温度より高い状態で推移した例を示すグラフであり、図2は、逆に、成形体の中心部の温度が焼成雰囲気中の温度より低い状態で推移した例を示すグラフである。また、図3は、多孔質セラミックス構造体の中心部の温度が焼成雰囲気中の温度と略一致して推移した例を示すグラフである。なお、各図は、コーディエライト化原料を主成分とし、造孔剤としてカーボン（活性炭）を含有する成形体を焼成した例を示すものであり、各図中、点線は、成形体中心部の温度を示し、実線は、焼成雰囲気温度を示す。

【0017】 まず、図1に示す例は、カーボン等の造孔剤を多量に含有させた成形体の場合に見られるものであり、焼成温度が造孔剤の燃焼可能な温度（図中では、約400℃がこの温度に相当する。）に達すると、成形体中心部の温度が、焼成雰囲気温度より高くなっていることが示されている。これは、造孔剤の燃焼により発生した熱が、成形体内部で蓄熱されるためであり、温度上昇による造孔剤の燃焼促進も加わって、造孔剤が総て焼失するまで、成形体中心部の温度が焼成雰囲気温度より高い状態が維持される。

【0018】 一方、コーディエライト化原料からなる成形体は、800～1200℃の温度範囲に至ると、急激に焼成収縮が起る。従って、この温度範囲に先に達する成形体内部では、同外部に先んじて、隔壁の焼成収縮が起り、両部間で引張り応力が発生する。そして、その引張り応力が大きい場合には、得られるセラミックス構造体の内部でクラックを生じてしまう。

【0019】 次に、図2に示す例は、成形体中心部の温度が、焼成雰囲気温度より低い状態で推移している例である。これは、例えば、成形体の寸法が大きい、又は焼成雰囲気の昇温速度が極めて速い等の場合に起り、焼成雰囲気の昇温速度が、焼成雰囲気の熱が成形体外表面から中心部へ伝達される速度に対して非常に大きくなった結果生じる。このような場合には、成形体外部の隔壁が、同内部より先に800～1200℃の焼成収縮温度範囲に達する。従って、成形体外部の隔壁で、同内部の隔壁に先んじて焼成収縮が起り、両部間で引張り応力が発生する。そして、その引張り応力が大きい場合には、得られるセラミックス構造体の外部でクラックを生じてしまう。

【0020】 これらに対して、図3に示す例は、成形体中心部の温度を焼成雰囲気温度より高くする要因と、逆に、成形体中心部の温度を焼成雰囲気温度より低くする要因とを総合的に考慮して、成形体の少なくとも一部が焼成収縮する温度範囲で、焼成雰囲気温度を、成形体中心部の温度に実質的に同期させながら昇温して焼成した本発明による例である。

【0021】 このような焼成では、成形体外部と同内部とで焼成収縮が略同時に起り、成形体各部での収縮較差が殆どなくなるため、成形体各部間で引張り応力が発生することもなく、得られるセラミックス構造体にクラックは生じない。

【0022】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について、各工程毎に具体的に説明する。

【0023】 本発明の製造方法においては、まず、セラミックス原料を主成分とし、造孔剤を含有する原料から成形体を作製し、当該成形体を乾燥する。

【0024】 本発明においては、セラミックス原料について特に制限はなく、例えば、コーディエライト化原料、アルミナ、又はリン酸ジルコニウム等を挙げることができる。

【0025】 また、コーディエライト化原料をセラミックス原料とする場合には、通常、カオリン、タルク、石英、熔融シリカ、ムライト等のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 源成分、タルク、マグネサイト等のマグネシア ( $\text{MgO}$ ) 源成分、及びカオリン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 源成分をコーディエライト結晶の理論組成となるように配合したものを挙げることができる。但し、用途によっては、当該理論組成

を意識的にずらしたものの、或いは不純物として雲母、石英、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 又は $\text{K}_2\text{O}$ 等を含有したものでよい。また、当該理論組成を維持しながら、構成させる原料の種類又はその配合比率を制御したり、或いは各種原料の粒径について制御したりすることで、得られるフィルターの気孔率及び気孔径を制御するものでもよい。

【0026】 また、本発明で用いられる造孔剤としては、例えば、グラファイト、活性炭等のカーボン、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂、発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。なお、焼成条件との関係については、後述する。

【0027】 本発明においては、必要に応じて、この他の添加剤を含有させることができ、例えば、成形助剤、バインダー、又は分散剤等を含有させてもよい。

【0028】 また、成形助剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸カリ石鹸、エチレングリコール、又はトリメチレングリコール等を挙げることができる。また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、又はポリビニルアルコール等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、デキストリン、脂肪酸石鹸、又はポリアルコール等を挙げることができる。なお、これら各添加剤は、目的に応じて1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0029】 本発明においては、成形体の作製方法についても特に制限はなく、適宜好ましい方法により行えばよい。例えば、排ガス浄化フィルターとして用いられるハニカム構造体を作製する場合では、コーディエライト化原料100質量部に対して、造孔剤5～40質量部、水10～40質量部、並びに、必要に応じて添加されるバインダー3～5質量部、及び分散剤0.5～2質量部を混練した後、真空土練機等で円柱状の坯土とし、当該坯土をハニカム構造に成形することにより作製することができる。

【0030】 また、坯土を成形する方法としては、例えば、押出し成形法、射出成形法又はプレス成形法等を挙げることができるが、中でも、連続成形が容易であるとともに、セラミックス結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

【0031】 また、成形体の乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、又は凍結乾燥等を挙げることができる。用いるセラミックス原料に応じて適切な方法を選択することが好ましい。なお、コーディエライト化原料を主成分とする成形体の場合には、全体を迅速かつ均一に乾燥できる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み

合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

【0032】 次に、本発明の製造方法においては、成形体を、焼成雰囲気温度を、成形体の少なくとも一部が焼成収縮する温度範囲で、成形体中心部の温度に実質的に同期させて昇温することにより焼成する。

【0033】 これにより、焼成時に成形体各部間で、引張り応力が発生しないため、クラックを発生させることなく高気孔率のセラミックス構造体を得ることができる。

【0034】 ここで、本明細書中、「中心部」とはハニカム構造体の中心軸中点付近の隔壁部分を意味する。

【0035】 また、「成形体の少なくとも一部が熱収縮する温度範囲」は、成形体を構成する原料により異なり、例えば、コーディエライト化原料を主成分とする成形体であれば、800～1200℃であり、リン酸ジルコニウムを主成分とする成形体であれば、1000～1200℃である。

【0036】 更に、「実質的に同期」とは、クラックの発生を抑制するという効果が得られる範囲で、焼成雰囲気温度を、成形体中心部の温度に対して特定の範囲内としながら昇温させることを意味する。具体的には、成形体を構成する原料の収縮率によってその範囲は多少変動するが、成形体の中心部の温度に対して、-150～+50℃程度の温度範囲である。

【0037】 従って、本発明においてコーディエライト化原料を主成分とする成形体を焼成する場合には、焼成雰囲気温度を、成形体の少なくとも一部が800～1200℃となる温度範囲で、成形体の中心部の温度に対して、-150～+50℃の温度範囲に制御しながら昇温することが好ましく、-120～+30℃の温度範囲に制御しながら昇温することがより好ましく、-100～+20℃の温度範囲に制御しながら昇温することが特に好ましい。

【0038】 本発明において、焼成雰囲気温度を成形体の中心部の温度に同期させる方法としては、例えば、成形体の中心部の温度を測定しながら、焼成雰囲気温度を、測定した成形体の中心部の温度に追従させる方法、或いは予め試験的焼成を行い、その結果から、焼成雰囲気温度が、成形体の中心部の温度に同期する昇温プログラムを求め、同プログラムに従って焼成する方法を挙げることができ、中でも、作業容易性の点で、後者の方法が好ましい。

【0039】 但し、何れの方法でも、焼成雰囲気温度の昇温速度は、制御が容易な範囲で設定することが好ましい。具体的には、焼成雰囲気温度を、用いた造孔剤のうち400℃以上で燃焼する造孔剤の燃焼開始温度から成形体の焼成収縮が起らなくなるまでの温度範囲で、10～80℃/hrの速度で昇温することが好ましく、例えば、コーディエライト化原料を主成分とし、カーボン造孔剤として含有する成形体を焼成する場合には、カー

ボンの種類、成形体の大きさ等によっても異なるが、400～1200℃の範囲で、10～80℃/hrの速度で昇温することが好ましい。

【0040】 他方、成形体の中心部と焼成雰囲気との温度差は、焼成雰囲気温度の昇温速度の他、造孔剤の種類若しくは含有量、焼成雰囲気温度の酸素含有量、又は成形体の形状若しくは大きさ等の要因によっても影響を受ける。従って、これらの要因の少なくとも1つを調整して、両温度を同期させることが、上記焼成雰囲気温度の昇温速度を制御容易な範囲とすることができる点で好ましい。

【0041】 特に、本発明においては、成形体の体積等が異なる成形体でも、焼成工程を同時に行うことができ、生産効率上極めて有利な点で、少なくとも400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤の量を増減する温度制御方法を含ませることが好ましい。

【0042】 本発明において400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤としては、400℃未満で燃焼する造孔剤と併用した際、400℃未満で燃焼する造孔剤が燃え尽きて、成形体の強度が小さくなった後でも、造孔剤の残存により焼成時における成形体の剛性を確保できる点でカーボンが好ましい。また、カーボンとしては、例えば、グラファイト、活性炭等を挙げることができ、例えば、活性炭は、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤として、グラファイトは、600～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤として用いることができる。

【0043】 また、カーボンを造孔剤として用いる場合には、燃焼の際の発熱を利用して焼成雰囲気と成形体中心部との温度差を容易に制御できるようにするため、コーディエライト化原料100質量部に対して5～25質量部含有させることが好ましい。

【0044】 もっとも、前述したように、好適なカーボン添加量は、成形体の中心部と焼成雰囲気との温度差に関わる他の要因によって相対的に変動することになる。

【0045】 そこで、以下に具体的な例を挙げ、成形体体積及び雰囲気昇温速度との関係において好適なカーボン添加量について述べる。なお、図4～6は、それぞれ体積（但し、ここでは、貫通孔等の空間を無視した見掛け上の体積をいう。）が3L、15L、28Lの成形体を焼成した際のカーボン添加量と、雰囲気昇温速度の関係を示すグラフである。

【0046】 まず、図4に示すように、体積が3Lの成形体を焼成した際には、雰囲気昇温速度（y）と、カーボン添加量（x）が下記関係式（1）に示す関係を満たす場合に、クラックの発生のないセラミックス構造体を得ることができる。

$$\begin{aligned} & \text{【0047】} \\ & \text{【数1】 } y \geq 2x + 10 \quad \cdots (1) \end{aligned}$$

【0048】 同様に、図5に示すように、体積が15

Lの成形体を焼成した際には、雰囲気昇温速度（ $y$ ）と、カーボン添加量（ $x$ ）が下記関係式（2）及び（3）に示す関係を満たす場合に、クラックの発生のないセラミックス構造体を得ることができる。

【0049】

【数2】  $y \geq 2x \quad \dots (2)$

【0050】

【数3】  $y \leq 2x + 20 \quad \dots (3)$

【0051】 更に、図6に示すように体積が28Lの成形体を焼成した際には、雰囲気昇温速度（ $y$ ）と、カーボン添加量（ $x$ ）が下記関係式（4）に示す関係を満たす場合に、クラックの発生のないセラミックス構造体を得ることができる。

【0052】

【数4】  $y \leq 2x + 10 \quad \dots (4)$

【0053】 なお、以上は、成形体体積及び雰囲気昇温速度との関係において好適なカーボン添加量について説明したものであるが、その他の要因についても同様、即ち、他の各要因との関係で好適な範囲は異なることとなる。

【0054】 次に、本発明においてコーディエライト化原料を主成分とする成形体を焼成する場合には、成形体の中心部と焼成雰囲気との温度差を、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤の量で制御しながら、気孔率を、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤の量と、400℃未満の温度で燃焼する造孔剤の量とを増減して制御する方法がより好ましい。この方法によると、成形体の中心部と焼成雰囲気との温度差のみを考慮して、400～1200℃の範囲内で燃焼する造孔剤の添加量を決定することができる。しかも、当該造孔剤のみで不十分な気孔の形成を400℃未満の温度で燃焼する造孔剤で捕捉することができるので、気孔率をより高くすることが可能となる。

【0055】 本発明において、400℃未満の温度で燃焼する造孔剤としては、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、ポリメチルメタクリレート、及びポリエチレンテレフタレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができ、中でも、少量で気孔率50%以上の極めて高気孔率のセラミックス構造体を得られる点で、発泡樹脂又は発泡済みの発泡樹脂が好ましく、より高気孔率化が可能な点で、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂が特に好ましい。

【0056】 もっとも、300～400℃の低温で焼失する発泡樹脂等を多量に添加すると、カーボン等の400℃以上で燃焼が始まる造孔剤の燃焼時に、既に多数の気孔が形成され、当該造孔剤が燃え易い環境となるため、昇温速度の制御が困難になる。従って、400℃未満の温度で燃焼する造孔剤は、坯土中に、15質量%未満で含有させることが好ましく、10質量%以下で含有

させることがより好ましい。

【0057】 本発明においては、成形体の中心部と焼成雰囲気との温度差を、焼成雰囲気の酸素濃度で制御することも可能である。しかし、焼成雰囲気の酸素濃度で制御する場合には、安全面を考慮する必要もあるため、400～1200℃の焼成温度時に、焼成雰囲気の酸素濃度を7～17体積%の範囲で制御することが好ましい。

【0058】 以上、本発明の製造方法について説明したが、本発明の製造方法は、形状、大きさ、構造等に関わらず、各種多孔質セラミックス構造体に適用可能である。但し、造孔剤の燃焼が促進されるため、焼成雰囲気と中心部との温度差が大きくなり易い、高気孔率の多孔質ハニカム構造体の製造方法に、特に好ましく適用することができる。

【0059】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例についての評価を以下のようにして行った。

【0060】（評価方法）各実施例及び比較例に基づいてハニカム構造体を作製する際に、成形体の中心部と焼成雰囲気の温度をR熱電対により測定して両者の差を求めた。また、各実施例及び比較例に基づいて製造されたハニカム構造体100個について、肉眼にてクラックの有無及び位置を確認した。

【0061】（実施例1）まず、タルク（平均粒径21 $\mu$ m）39.8質量%、カオリン（平均粒径11 $\mu$ m）18.5質量%、アルミナ（平均粒径7 $\mu$ m）14.0質量%、水酸化アルミニウム（平均粒径2 $\mu$ m）15.2質量%、シリカ（平均粒径25 $\mu$ m）12.5質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整した。

【0062】 次いで、このコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン（平均粒径53 $\mu$ m）10.0質量部、発泡樹脂（平均粒径50 $\mu$ m）2.0質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水31質量部を含有する原料を混練機に投入し、30分混練し坯土を得た。

【0063】 次いで、得られた坯土を真空土練機に投入、混練して円柱状とした後、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。また、この成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

【0064】 最後に、400～1200℃（カーボンが燃焼し始め、焼成収縮が起らなくなるまでの温度範囲）、焼成雰囲気の酸素濃度10～15体積%で、表1に示すNo. 3の昇温プログラムで焼成して、体積：3L（サイズ： $\phi$ 150mm $\times$ L150mm）で、隔壁厚さ：300 $\mu$ m、セル数：300セル/inch<sup>2</sup>（46.5 $\times$ 10<sup>-2</sup>/mm<sup>2</sup>）のハニカム構造体を製造し

た。製造条件及び評価結果を表1、2にまとめて示す。また、成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を図7に示す。

【0065】(実施例2～6及び比較例1～5)それぞれ、表1及び表2に示す昇温プログラムで焼成したと、及び表2に示す体積(3L(サイズ:φ150mm×L150mm)、15L(サイズ:φ250mm×L300mm)、28L(サイズ:φ300mm×L400mm))のハニカム構造体としたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。製造条件及び評価結果を表1、2にまとめて示す。また、成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を図7、8に示す。

【0066】

【表1】

| 昇温プログラム | 昇温速度 (℃/hr) |
|---------|-------------|
|         | 400～1200℃   |
| No. 1   | 10          |
| No. 2   | 20          |
| No. 3   | 30          |
| No. 4   | 40          |
| No. 5   | 50          |
| No. 6   | 60          |
| No. 7   | 70          |
| No. 8   | 80          |

【0067】

【表2】

|      | 体積  | 昇温プログラム | 焼成雰囲気との成形体中心部に対する温度差 (Max) | クラック発生率 (%) | クラック発生位置 |
|------|-----|---------|----------------------------|-------------|----------|
| 比較例1 | 3L  | No. 1   | -200℃                      | 100         | 中心部付近    |
| 実施例1 | 3L  | No. 3   | -150℃                      | 0           | —        |
| 実施例2 | 3L  | No. 4   | -120℃                      | 0           | —        |
| 実施例3 | 3L  | No. 6   | -50℃                       | 0           | —        |
| 比較例2 | 15L | No. 1   | -160℃                      | 100         | 中心部付近    |
| 実施例4 | 15L | No. 4   | 50℃                        | 0           | —        |
| 比較例3 | 15L | No. 5   | 60℃                        | 100         | 外表面付近    |
| 比較例4 | 15L | No. 7   | 100℃                       | 100         | 外表面付近    |
| 比較例5 | 15L | No. 8   | 120℃                       | 100         | 外表面付近    |
| 実施例5 | 28L | No. 1   | -60℃                       | 0           | —        |
| 実施例6 | 28L | No. 3   | 30℃                        | 0           | —        |

【0068】(評価)表2及び図7、8に示すように、比較例1、及び2の製造方法では、成形体の中心部の温度が800～1200℃の範囲において、焼成雰囲気温度の成形体中心部の温度に対する較差は、最大で-150℃を超えていた。また、いずれの製造方法でも、作製したハニカム構造体100個いずれもクラックを発生させ、クラックの位置は、中心部付近が主であった。

【0069】また、比較例3、4、及び5の製造方法では、成形体の中心部の温度が800～1200℃の範囲において、焼成雰囲気温度の成形体中心部の温度に対する較差は、最大で+50℃を超えていた。また、いずれの製造方法でも、作製したハニカム構造体100個いずれもクラックを発生させ、クラックの位置は、外表面付近が主であった。

【0070】これに対して、実施例1～6の製造方法では、成形体の中心部の温度が800～1200℃の範囲において、焼成雰囲気温度の成形体中心部の温度に対

する較差は、最大で-150～+50℃の範囲内であった。また、いずれの製造方法でも、作製したハニカム構造体100個いずれもクラックが発生しておらず、クラック発生率は0%であった。

【0071】(実施例7及び比較例6、7)表1に示す昇温プログラムNo. 2で焼成したこと、コーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(平均粒径53μm)を20.0質量部含有する原料を用いたこと、並びにそれぞれ表2に示す体積(3L(サイズ:φ150mm×L150mm)、15L(サイズ:φ250mm×L300mm)、28L(サイズ:φ300mm×L400mm))のハニカム構造体としたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。製造条件及び評価結果を表3にまとめて示す。また、成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を図9に示す。

【0072】

【表3】

|      | 体積 (L) | カーボン添加量 (質量部) | 昇温プログラム | 焼成雰囲気との成形体中心部に対する温度差 (Max) | クラック発生率 (%) | クラック発生位置 |
|------|--------|---------------|---------|----------------------------|-------------|----------|
| 比較例6 | 3      | 15            | No. 2   | -200℃                      | 100         | 中心部付近    |
| 比較例7 | 15     | 15            | No. 2   | -180℃                      | 100         | 中心部付近    |
| 実施例7 | 28     | 15            | No. 2   | -50℃                       | 0           | —        |

【0073】(実施例8、9)表1に示す昇温プログラムNo. 2で焼成したこと、それぞれコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(平均粒径53μm)を、5.0質量部、10.0質量部を含有する原料を用いたこと、並びにそれぞれ表2に示す体積(3L(サイズ:φ150mm×L150mm)、15L(サイズ:φ250mm×L300mm))のハニカム構造

体としたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。製造条件及び評価結果を実施例7とともに表4にまとめて示す。また、成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を図10に示す。

【0074】

【表4】

|       | 体積<br>(L) | カーボン添加量<br>(質量%) | 昇温プロ<br>グラム | 成形体中心部の外表<br>面に対する温度差 | クラック発<br>生率 (%) | クラック<br>発生位置 |
|-------|-----------|------------------|-------------|-----------------------|-----------------|--------------|
| 実施例 8 | 3         | 5                | No. 2       | -150℃                 | 0               | —            |
| 実施例 9 | 15        | 10               | No. 2       | -120℃                 | 0               | —            |
| 実施例 7 | 28        | 15               | No. 2       | -50℃                  | 0               | —            |

【0075】（評価）表3及び図9に示すように、カーボン添加量を15質量%と一定にして、成形体体積をそれぞれ3L、15L、28Lとした成形体を、昇温プログラム2（400～1200℃で昇温速度20℃/h）で焼成した場合、最も大きな成形体（体積が28L）を焼成した実施例7では、得られたハニカム構造体100個総てでクラックが発生しなかったものの、最も小さい成形体（体積が3L）を焼成した比較例6、及び中間の成形体（体積が15L）を焼成した比較例7では、得られたハニカム構造体100個総てでクラックが発生し、クラック発生率は100%であった。

【0076】 これに対して、表4及び図10に示すように、最も小さい成形体（体積が3L）について、カーボンの添加量も5質量%と少なくした実施例8、中間サイズの成形体（体積が15L）について、カーボンの添加量も10質量%と中間量とした実施例9、及び最も大きい成形体（体積が28L）について、カーボンの添加量を15質量%と最も多くした実施例7では、それぞれ400～1200℃で昇温速度20℃/hで焼成したところ、いずれの製造方法においても作成したハニカム構造体100個いずれもクラックが発生しておらず、クラック発生率は0%であった。

【0077】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の多孔質セラミックス構造体の製造方法によれば、低気孔率のみならず高気孔率のセラミックス構造体を製造する場合であっても、焼成によりクラックを発生させることなく多孔質セラミックス構造体を製造することができる。特に、特定の造孔剤の添加量を制御する方法では、体積等が異なる成形体を、同一の焼成工程でクラックを発生させることなく高気孔率の多孔質セラミックス構造体を製造することができ、極めて生産効率上有利な製造方法を提供することができる。なお、本発明の製造方法は、

低気孔率のセラミックスハニカム構造体の製造方法として適用することができるが、特に高気孔率のセラミックスハニカム構造体の製造方法として好ましく適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 焼成工程で、成形体の中心部の温度が焼成雰囲気温度より高くなった例を示すグラフである。

【図2】 焼成工程で、成形体の中心部の温度が焼成雰囲気温度より低くなった例を示すグラフである。

【図3】 焼成工程で、成形体の中心部の温度が、焼成雰囲気温度と略一致した例を示すグラフである。

【図4】 体積が3Lの成形体を焼成する際の、400～1200℃の範囲における昇温速度と、カーボン添加量との関係を示すグラフである。

【図5】 体積が15Lの成形体を焼成する際の、400～1200℃の範囲における昇温速度と、カーボン添加量との関係を示すグラフである。

【図6】 体積が28Lの成形体を焼成する際の、400～1200℃の範囲における昇温速度と、カーボン添加量との関係を示すグラフである。

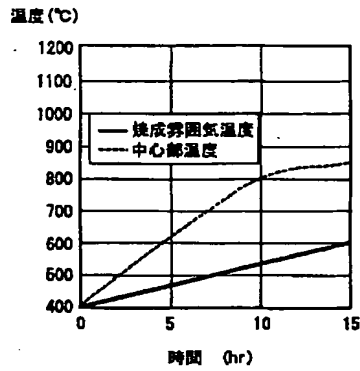
【図7】 各実施例及び比較例において、成形体焼成時における成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を示すグラフである。

【図8】 各実施例及び比較例において、成形体焼成時における成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を示すグラフである。

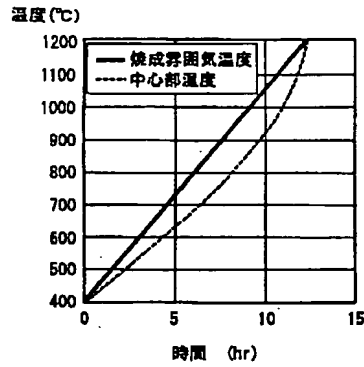
【図9】 各実施例及び比較例において、成形体焼成時における成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を示すグラフである。

【図10】 各実施例及び比較例において、成形体焼成時における成形体中心部と焼成雰囲気との昇温状態を示すグラフである。

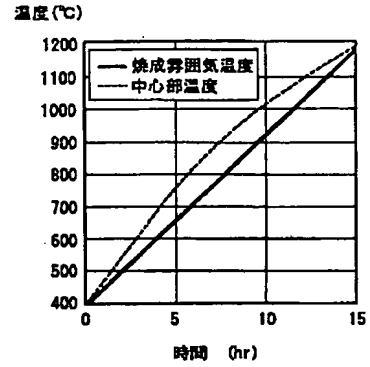
【図1】



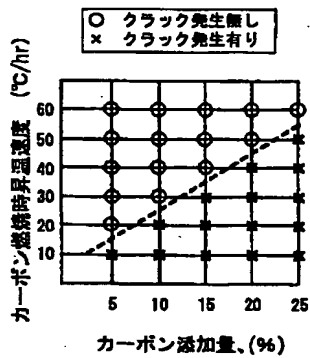
【図2】



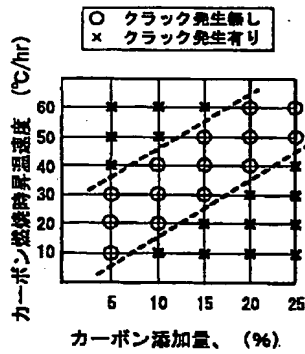
【図3】



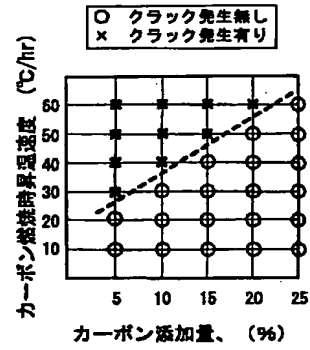
【図4】



【図5】

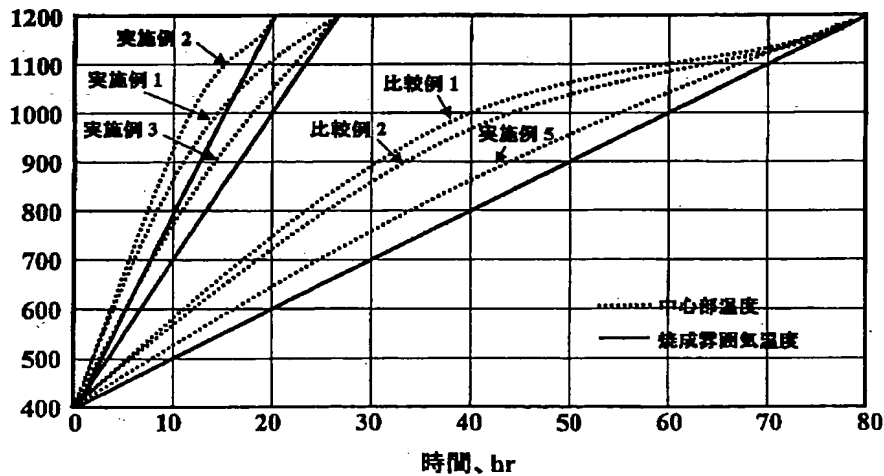


【図6】

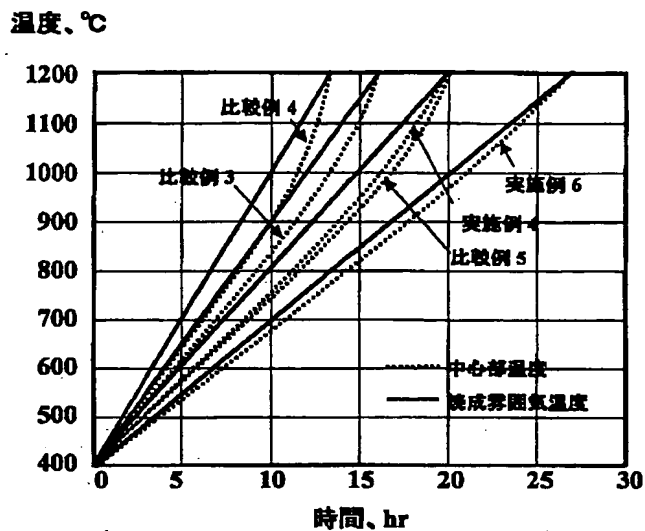


【図7】

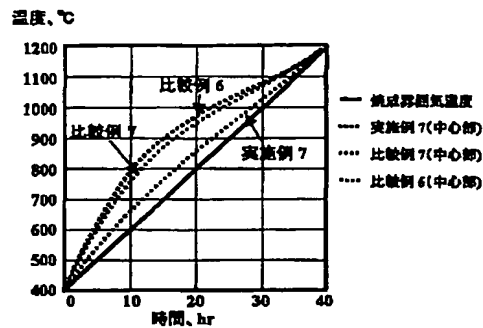
温度、°C



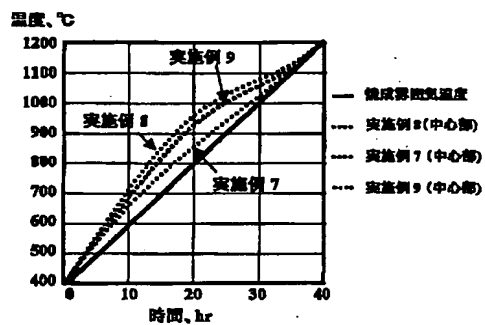
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 野口 康  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4G019 GA01 GA02  
4G030 AA07 AA36 AA37 CA09 CA10  
GA27 HA05 HA08